

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20620101151420

UDC_____

廈門大學

硕 士 学 位 论 文

聚丙烯酸钠包覆铜纳米粒子的制备与研究

Synthesis and Research of Sodium Polyacrylate-Capped Copper Nanoparticles

王 强

指导教师姓名: 陈秉辉 教授

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2013 年 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人：

年 月 日

摘要

在过去的几十年里，金属纳米材料无论在理论还是应用方面都取得了许多令人瞩目的成就。与此同时，铜纳米粒子因其独特的光学、催化、电学及抗菌等性能获得了越来越多的关注，此外，低廉的价格使其成为众多贵金属最具潜力的替代者。

制备铜纳米粒子的方法很多，但从工业化角度而言，液相化学还原法因具有简单、易控制、大规模等特点，成为最具前景的纳米铜制备方法。但有两个关键问题亟待解决：（1）纳米铜微粒因其具有很大的比表面积，在液相中极易发生团聚，因而很难得到粒径均一的小粒径纳米粒子；（2）纳米级的铜粒子相较块状铜具有更强的还原性，极易发生氧化，因而在制备过程中会伴随氧化亚铜或氧化铜的产生。为了解决这些问题，科学家提出了很多方法，其中最常用最有效的方法是在铜纳米粒子表面包覆有机保护层，近年来多种有机化合物被用来作为纳米铜的保护剂，例如 CTAB，PVP，油酸等。

本论文尝试使用聚丙烯酸钠作为纳米铜的保护剂，同时使用水合肼作为还原剂，在水相中、常温下快速制备稳定的，小粒径的铜纳米粒子。并通过改变反应条件调控纳米粒子的粒径分布（20~100 nm），探讨不同反应条件对纳米粒子形成过程结果的影响。本文还使用 XRD 等表征手段比较不同链长聚丙烯酸钠的铜纳米粒子的抗氧性能，发现短链的聚丙烯酸钠具有最好的保护性。最后，通过对吸附在铜纳米粒子表面聚丙烯酸钠进行红外表征研究其包覆机理，推断聚丙烯酸钠是以一种二齿桥接的形态吸附在纳米粒子表面，并且对铜纳米粒子的（100）晶面有特定吸附作用。

关键词：纳米铜 聚丙烯酸钠 抗氧稳定性 包覆机理

Abstract

In the last decades, remarkable achievements on metal nanoparticles synthesis have been accomplished both in theory and applications. Meanwhile, copper nanoparticles synthesis has been increasingly attracting attention owing to their novel optical, catalytic, electrical and antibacterial applications. Furthermore, its low cost and much abundant resource provide a more sustainable and potential alternative to noble metal such as silver and gold.

There are some preparation methods for copper nanoparticles synthesis on reported literature. Among them, liquid chemical reduction route is the most promising method from an industrial point of view due to its simple, controllable, large-scale operability. However, the synthesis of copper nanoparticles via this method encounters two critical problems: (i) the nanoparticles dispersed in liquid phase have a strong tendency to agglomerate attributing to their large surface area, so that the size of synthesized particle has a wide range distribution; (ii) the reducibility of nanoscale copper particles is much greater than that of bulk copper powers resulting in copper nanoparticles easily oxidized, thus cuprous oxide or copper oxide often come out as product rather than pure copper nanoparticles. Therefore the route of organic capping agents, such as CTAB, PVP, oleic acid and etc, layer on the surface of copper nanoparticles was introduced to prevent nanoparticles from agglomeration and protect from oxidation recently in reported research works.

In this work, steady copper nanoparticles with narrow size distribution were prepared in aqueous at room temperature using sodium polyacrylate and hydrazine as protecting and reducing agents, respectively. By this method, uniform copper nanoparticles with different size with narrow distribution were synthesized via adjusting the reaction conditions and the effect of those reaction conditions on the production of copper nanoparticles was also investigated. In addition, the influence of chain length of sodium polyacrylate on the anti-oxidation of copper nanoparticles

was studied by XRD and NaPA with short chain length was proved to have the best protectiveness. Moreover, the coating mechanism of sodium polyacrylate was investigated via FT-IR, and then we conjectured that the sodium polyacrylate molecule coated on the surface of copper nanoparticles in a bidentate bridging structure and on the (100) facet particularly.

Key Words: copper nanoparticles synthesis; sodium polyacrylate; anti-oxidation; absorption structure

目 录

摘 要	I
Abstract	II
前 言	1
第一章 文献综述	2
1.1 纳米材料概述	2
1.1.1 纳米材料性质	3
1.1.2 纳米材料的表征	4
1.1.3 纳米材料的制备	7
1.1.4 纳米材料的应用	8
1.2 铜纳米粒子的研究	10
1.2.1 铜纳米粒子的性质与应用	10
1.2.2 铜纳米粒子制备的方法、问题及解决途径	12
1.2.3 液相化学还原法制备铜纳米粒子的现状	15
1.3 聚丙烯酸钠的简介	19
1.3.1 聚丙烯酸钠的合成	19
1.3.2 聚丙烯酸钠性质与工业用途	19
1.3.3 聚丙烯酸钠在纳米材料制备中的应用	21
1.4 本课题研究的主要内容及研究意义	22
1.4.1 主要研究内容	22
1.4.2 研究意义	22
第二章 纳米铜的制备与表征	23
2.1 实验部分	23
2.1.1 实验仪器及试剂	23
2.1.2 实验过程	24
2.2 样品表征手段	25

2.3 纳米铜的形成过程	26
2.4 纳米铜的抗氧化性能分析	26
2.5 反应条件对纳米铜颗粒的影响	26
2.5.1 还原剂的影响.....	27
2.5.2 保护剂的影响.....	27
2.5.3 温度的影响.....	27
2.5.4 溶液 pH 的影响	27
2.6 聚丙烯酸钠包覆机理的分析	27
第三章 结果与讨论	28
3.1 铜纳米粒子的形成	28
3.1.1 UV-vis 结果分析	29
3.1.2 SEM 及 TEM 结果分析.....	30
3.2 纳米铜抗氧化性能分析	32
3.3 反应条件对纳米铜颗粒的影响	37
3.3.1 还原剂的影响.....	37
3.3.2 保护剂的影响.....	40
3.3.3 温度的影响.....	43
3.3.4 pH 的影响.....	46
3.4 铜纳米粒子的光学性质	47
3.5 聚丙烯酸钠包覆机理的分析.....	48
3.5.1 FT-IR 结果的分析	49
3.5.2 SEM 结果的分析.....	51
第四章 结论与展望	54
4.1 主要结论.....	54
4.2 展望.....	55
参 考 文 献	56
攻读硕士学位期间发表的论文.....	66
致 谢	67

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Introduction	1
Chapter 1 Literature Review	2
1.1 The Summarization of Nanometer Materials.....	2
1.1.1 The Nano Materials Properties	3
1.1.2 The Nano Materials Characterization Technology.....	4
1.1.3 The Nano Materials Synthesis Methods	7
1.1.4 The Nano Materials Application.....	8
1.2 The Research of Copper Nanoparticles.....	10
1.2.1 The Properties and Application of Cu NPs.....	10
1.2.2 The Synthesis Methods, Problems and Solutions of Cu NPs.....	12
1.2.3 The Status Quo of Cu NPs Synthesized by Liquid Chemical Reduction....	15
1.3 The Summarization of Sodium Polyacrylate.....	19
1.3.1 The Synthesis of Sodium Polyacrylate.....	19
1.3.2 The Properties and Application of Sodium Polyacrylate.....	18
1.3.3 The Application of Sodium Polyacrylate in Nano Materials.....	21
1.4 The Main Research Contents and Research Meaning.....	22
1.4.1 The Main Research Contents	22
1.4.2 The Research Meaning	22
Chapter 2 The Synthesis Method and Characterization of Copper Nanoparticles	23
2.1 Experiments Details.....	23
2.1.1 The Experimental Instruments.....	23
2.1.2 The Experimental Reagents.....	24
2.2 The Characterization of the Samples.....	25

2.3 The Formation of Copper Nanoparticles.....	26
2.4 The Anti-Oxidation of Copper Nanoparticles.....	26
2.5 The effects of Reaction Conditions on Copper Nanoparticles.....	27
2.5.1 The effects of Reducing Agent.....	27
2.3.2 The effects of Protecting Agent.....	27
2.3.3 The effects of Reaction Temperature.....	27
2.6 The Study of Coating Mechanism of Sodium Polyacrylate.....	27
Chapter 3 Results and Discussion.....	28
3.1 The Formation of Copper Nanoparticles.....	28
3.1.1 The Analysis of UV-vis results	29
3.1.2 The Analysis of SEM and TEM.....	30
3.2 The Analysis of Anti-Oxidation of Copper Nanoparticles.....	32
3.3 The effects of Reaction Conditions on Copper Nanoparticles.....	37
3.3.1 The effects of Reducing Agent.....	37
3.3.2 The effects of Protecting Agent.....	40
3.3.3 The effects of Reaction Temperature.....	43
3.3.4 The effects of pH.....	46
3.4 The Optical Properties of Copper Nanoparticles.....	47
3.5 The Analysis of Coating Mechanism of Sodium Polyacrylate.....	48
3.5.1 The Analysis of FT-IR.....	49
3.5.2 The Analysis of SEM.....	51
Chapter 4 Conclusion & Prospect.....	54
4.1 Conclusion.....	54
4.2 Prospect of working.....	55
References.....	56
Publication during Author's Master Period.....	66
Acknowledgements.....	67

前 言

纳米材料顾名思义，即在材料三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或是由这种纳米尺度材料作为基本单元构成的材料。

纳米材料的研究始于上世纪 60 年代，因其独特优异的性质和广泛的应用价值，引起了全世界科研工作者的广泛关注。近年来，纳米材料无论是在理论研究还是科学实践方面均取得了令人瞩目的成就。纵观纳米材料发展的历史，可以将其研究历程分为三个阶段：第一阶段（1990 年以前），主要是针对纳米材料的制备方法、表征手段及纳米材料所表现出来的新奇特性，但是该阶段的研究对象大多局限于单一材料或单相材料；第二阶段（1994 年以前），集中于如何利用纳米材料特殊的力学、物理及化学等性质，设计复合型的纳米材料；第三阶段（1994 年至今），纳米材料的研究内涵不断扩大，人们开始关注如何将纳米结构单元组装排列成具有纳米结构的体系，从而得到预期的物理、化学性质，包括薄膜镶嵌体系、纳米阵列体系以及介孔组装体系等^[1]。

经过半个多世纪的发展，纳米科技已经在催化、生物医药、电子科技、环境能源、新型材料等领域取得了很多成功的应用，对社会的经济发展、科学技术的进步、人类的日常生活等方面产生了巨大的影响，世界各国也正不断加大对纳米科技研究领域的经济投入和研究力度。

然而，就目前而言，虽然纳米材料的研究取得了长足进展，但还有很多问题亟待解决，例如如何可控制备特定形貌且粒径均一的纳米粒子、如何实现大规模制备、如何降低纳米材料的制备成本等。此外，纳米材料的形成机理方面也仍有很多问题尚不清楚，亟需科学家解决。

第一章 文献综述

1.1 纳米材料概述

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或是由这种纳米尺度的材料作为基本单元构成的材料。1962 年, 东京大学的久保教授, 在对金属超微粒子的研究过程中, 首次提出了超细粒子的“量子限域理论-久保理论”, 这一理论对于纳米材料科学来说是一个重要的里程碑, 为纳米尺度的微粒探索研究提供了理论基础。

由于纳米材料的主要特征在于其外观尺度, 所以从三维外观尺度上来对纳米材料进行分类是目前比较常用的分类方法, 具体可分为: 零维纳米材料、一维纳米材料、二维纳米材料和三维纳米材料 (见表 1-1)。

表 1-1 纳米材料的类型^[2]

Table 1-1 The types of nano materials

基本类型	尺度形貌与结构	例如
零维纳米材料	三维尺度均为纳米级, 无明显取向性	原子团簇、量子点和纳米微粒
一维纳米材料	单相延伸, 二维尺度为纳米级, 第三尺度不限 单向延伸, 直径大于 100 nm, 具有纳米结构	纳米棒、纳米线、纳米管等 纳米结构纤维
二维纳米材料	一维尺度为纳米级, 面状分布 面状分布, 厚度大于 100 nm, 具有纳米结构	纳米片、纳米板、纳米薄膜等 纳米结构薄膜或涂层等
三维纳米材料	包含纳米结构单元, 三维尺度均超过纳米尺度 由不同类型低维纳米结构单元或 其与常规材料复合形成的固体	纳米陶瓷、纳米孔材料、结构 列阵等 纳米复合材料

1.1.1 纳米材料性质

纳米材料的物理化学结构不同于宏观物体或微观的原子分子，具有量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应、库仑堵塞与量子隧道效应以及介电限域效应。

(1) 表面效应

表面效应是指纳米粒子的表面原子数占总原子数比例随着粒子尺寸的减小而急剧增加后引起颗粒的表面能及表面张力也急剧地增加，最终导致了纳米微粒物理、化学性能的变化即为纳米材料的表面效应^[3]。由于表面原子数增多，原子配位不足，以及高的表面能，使这些表面原子具有更高的活性，因而极不稳定，很容易与其它原子结合。例如纳米粒子很容易吸附其他粒子，甚至发生反应。另外，表面原子的活性还引起纳米粒子表面原子输运和构型的变化，以及表面电子自旋构象和电子能谱的变化。

(2) 小尺寸效应

小尺寸效应表现为当颗粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长、超导态的相干长度以及透射深度等物理尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件受到破坏，从而引起颗粒表面层原子密度的减少、比表面积的增加，导致磁性、内阻、光吸收、热阻、化学活性、催化活性及熔点等特性较块体固体发生很大变化^[4]。例如，光吸收显著增加，并且产生吸收峰的等离子共振频移，金属熔点显著降低，脆性材料呈现韧性等。

(3) 量子尺寸效应

当微晶尺寸与德布罗意波长的大小相接近时，粒子中的电子运动在空间三个方向上均受到限制，原本连续的电子能带被分裂至接近分子轨道能级，致使纳米粒子的声、光、电、磁、热以及超导性与宏观特性有显著的不同，称为量子尺寸效应。

(4) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应^[5]。近年来，人们发现一些宏观量，例如：微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统中的势垒并产生变化，称为宏观量子隧道效应^[6]，利用这个概念可以定性解释超细镍粉在低温下继续保持超顺磁性的现象，目前研制的量子共振隧道晶体管就是利用量子效应制成的新一代纳米器件。

(5) 量子阻塞效应

当一个物理体系的尺寸进入纳米量级时, 电容也会小到一定程度, 导致体系的充放电过程为量子化的, 而此时充入一个电子所需要的能量称为库仑阻塞能^[7]。电子在纳米体系进行充放电过程中的量子性传输, 称为量子阻塞效应。利用这个概念可以解释颗粒状金属电阻随温度下降所表现出来的反常增加行为。

(6) 介电限域效应

介电限域效应是指纳米微粒分散在异质介质中时, 当介质的折射率与微粒材料的折射率相差很大时, 产生了折射率边界, 这就导致微粒表面与内部的场强比入射场强明显增加的现象。对于纳米颗粒来说, 随着粒径减小, 与块体相比, 红移效应与蓝移效应同时起作用, 一般是导致蓝移的电子-空穴空间限域能占主导地位, 因此实际上观察到的主要是量子尺寸效应。当对纳米材料表面进行化学修饰后, 如果超微粒和介质的介电常数相差较大, 便可以产生非常明显的介电限域效应^[8]。

1.1.2 纳米材料的表征^[9, 10]

纳米材料的检测是纳米技术中的一个重要组成部分, 近年来随着纳米材料的发展受到纳米科技工作者的广泛关注。在通常纳米检测技术采用的结构表征仪器中, 大部分是属于理化性能测试的通用仪器, 如 X 射线衍射仪、电子显微镜及粒径分析和比表面分析仪等; 其他则是具有应用功能的仪器, 如扫描探针显微镜和力度测试仪等。同时, 与纳米材料和结构的制备过程及纳米器件性能的检测相结合的多种新兴纳米检测技术的研究和开发也受到了广泛关注, 如激光镊子技术、聚焦离子束加工技术等。由于新型纳米检测技术的进步和完善, 纳米科技的最终目标, 制造纳米产品的梦想正在逐步变为现实。下面通过分析对象对一些常用分析和表征技术进行归纳和总结。

(1) 纳米材料的粒径分析

对于纳米材料, 其颗粒的形貌和大小对材料结构和性能具有决定性的作用。鉴于纳米材料颗粒形状的复杂性, 在粒径大小的分析中广泛采用等效粒径的概念。等效粒径是指该一个颗粒的某一物理特性与同量的球形颗粒相同或相远时, 人们就用当球形颗粒的直径去代表这个实际颗粒的直径。粒径分析的方法有很多, 其中光散射法和显微镜图像分析法最为常见, 常用的仪器有纳米激光粒径仪、扫描

电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 等。其中光散射法又分静态和动态两种, 静态光散射法是测量散射光的空间分布, 而动态光散射法则是研究散射光在某固定空间的强度随时间变化的规律, 使用激光散射法具有样品用量少、自动化程度高、快速、重复性好的优点, 而缺点是这种粒径分析方法对样品的浓度有较大限制, 无法分析高浓度样品, 而且当粒子呈软团聚状态时容易产生误差。此法可以分析 20~3500 nm 的粒径分布。显微镜法是一种可靠的粒径观测手段, 一般光学显微镜可以测量 0.8~150 μm 的粒子, 而扫描和透射电子显微镜通常观测 1 nm~5 μm 的粒子, 显微镜法是根据大量样品的显微镜照片, 采用人工或计算机程序的方法进行颗粒的统计和分析。

(2) 纳米材料的形貌分析

纳米材料的形貌分析是材料分析的重要部分, 很多材料的物化性质都有其形貌特征决定。形貌分析的主要内容是分析纳米材料的几何形貌、材料的颗粒径、颗粒径的分布以及形貌微区的成分和物相结构等方面内容。主要的分析仪器有: 扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM)。其中扫描电子显微镜和透射电子显微镜分析不仅可以分析纳米粉体材料, 还可以分析块状材料的形貌, 提供材料的几何形貌、粉体的分散状态、纳米颗粒大小及分布、特定区域的元素组成等。扫描电子显微镜的空间分辨率可达 0.5 nm 量级, 而透射电镜则可达到更高。扫描隧道显微镜可达到原子量级的分辨率, 但仅适用于导电薄膜等一些特殊的导电材料。扫描原子力显微镜可以对纳米薄膜进行分析, 分辨率可达几十个纳米, 虽不及扫描隧道显微镜, 但可以分析不导电样品。

(3) 纳米材料的成分分析

纳米材料的光、电、声、热、磁等物理性能与组成纳米材料的化学成分和结构具有密切关系, 有时细微的成分差异可能导致巨大的性质不同。根据分析成分的手段不同, 可分为光谱分析、质谱分析和能谱分析。光谱分析主要包括火焰和电热原子吸收光谱 (AAS), 电感耦合等离子原子发射光谱 (ICP-OES)、X 射线荧光光谱 (XFS) 和 X 射线衍射光谱分析法 (XRD); 质谱分析主要包括电感耦合等离子质谱 (ICP-MS) 和飞行时间二次离子质谱法 (TOF-SIMS); 能谱分析主要包括 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES)。如果按照分析的

目的不同可以分为体系元素成分分析、表面成分分析和微区成分分析，其中体相分析的主要方法有 AAS 和 ICP-OES、XFS 及 ICP-MS 等，表面与微区成分分析主要的方法有电子能谱分析法（XPS 及 AES）、电子探针分析法、电镜-能谱分析法（EDS）、二次离子质谱法等。

（4）纳米材料的结构分析

不仅纳米材料的成分和形貌对其性能有重要影响，纳米材料的物相结构和晶体结构对材料的性能也有相当重要的作用。物相结构分析的目的是为了精准的表征以下亚微观特征：晶粒的尺寸、分布和形貌，晶界和相界面的本质，晶体的完整性和晶间缺陷，跨晶粒和跨晶界的组成和分布，微晶及晶界中杂质的剖析。常用到的物相结构分析手段有 X 射线衍射分析（XRD）、激光拉曼分析以及微区电子衍射分析，近年来 X 射线吸收精细结构谱（XAFS）也得到越来越广泛的应用。其中 X 射线衍射分析（XRD）是最常用的物相结构分析手段，该方法基于多晶样品对 X 射线的衍射效果，不足之处在于灵敏度较低，一般只能测量样品中含量在 1% 以上的物相，同时，定量测定的准确度也不高，另外，使用 XRD 测定通常需要样品量较大。激光拉曼和红外光谱相辅相成，成为进行分子振动和分子结构鉴定的有力工具，但传统的拉曼光谱仪信号弱，灵敏度低，应用范围很受限制，为了提高激光拉曼光谱的信号强度，科学家不断提出新的激光拉曼分析手段，如傅里叶变换拉曼光谱、表面增强拉曼光谱、激光共振拉曼光谱等。

（5）纳米材料的表面与界面分析

纳米材料的发展正从粉体材料逐步演变为薄膜材料和体相材料，真正进入纳米器件和纳米电子时代。因此，对纳米薄膜的成分、化学结构、形貌及元素的三维分布的分析变得越来越重要。目前常用的表面和界面分析手法有：X 射线光电子能谱（XPS）、俄歇电子能谱（AES）、静态二次离子质谱（SIMS）和离子散射谱（ISS）。其中，XPS 的应用范围最广，可适用于各种材料的分析，尤其适合材料化学状态的分析，更适合于涉及到化学信息的研究。AES 分析的应用主要侧重于物理方面的固体材料科学的研究，其特点是具有很高的空间分辨能力以及深度分辨能力，可以提供三维方向的各种化学信息。SIMS 和 ISS 由于定量效果较差，在常规分析中较少。近年来，飞行时间质谱（TOF-SIMS）的发展，使得质谱在表面分析上的应用也逐渐增加。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库